

19



Eur päisches Patentamt  
European Patent Office  
Office uropéen des br vets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 471 238 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 91112838.7

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C09J 7/02, //B29C61/06**

22 Anmeldetag: 31.07.91

30 Priorität: 17.08.90 DE 4026109

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
19.02.92 Patentblatt 92/08

64 Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: kabelmetal electro GmbH  
Kabelkamp 20 Postfach 260  
W-3000 Hannover 1(DE)

72 Erfinder: Matzat, Horst  
Immenweg 9  
W-3008 Garbsen 4(DE)  
Erfinder: Winter, Richard  
Lilienstrasse 10  
W-3057 Neustadt 2(DE)

54 Schrumpfstück, wie Schlauch, Kappe, Manschette oder Band aus einem vernetzten Werkstoff.

57 Es wird ein Schrumpfstück mit einer Kleberbeschichtung beschrieben, die bei guter Benetzung der Oberfläche des umschumpfenden Gegenstandes eine erhöhte Scherfestigkeit bei erhöhten Temperaturen (Wärmestandfestigkeit) aufweist. Der Kleber besteht aus drei Komponenten A, B und C, wobei die Komponente A ein Heißschmelzkleber, z.B. auf Basis Polyamid, und die Komponenten B und/oder C über Organo-Silanverbindungen vernetzt sind.

EP 0 471 238 A2

Die Erfindung betrifft ein n Schrumpfstück, wie Schlauch, Kappe, Manschette oder Band, aus einem vernetzten Werkstoff auf der Basis eines Polymerisates, Elastomere oder thermoplastisch Kautschuke, dessen dem zu umhüllenden Gegenstand zugekehrte Oberfläche mit einem bei Schrumpftemperatur erweichenden Heißschmelzkleber beschichtet ist.

Wärmeschrumpfende Artikel auf der Basis vernetzter Polyolefine und anderer Kunststoffe werden zum Zwecke der Verklebung und Abdichtung auf Kabeln, Leitungen oder Rohren auf ihrer Innenseite mit einem thermoplastischen Kleber auf Polyamid-, Ethylen-Vinyl-Azetat- oder Polyesterbasis beschichtet.

Diese thermoplastischen Heißschmelzkleber (Hot-melts) zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei den bei der Anwendung auftretenden Schrumpftemperaturen erweichen, die Oberfläche des zu umschumpfenden Teiles benetzen und mit ihm verkleben. Die Erweichungspunkte dieser Kleber sowie ihr Temperatur-Viskositätsverlauf sind so gewählt, daß bei den auftretenden Schrumpftemperatur eine ausreichende Benetzung gewährleistet ist.

Nachteil dieser thermoplastischen Kleber ist, daß sie bei erhöhten Temperaturen infolge der stark abfallenden Viskosität nur noch eine geringe Scherfestigkeit zeigen. Das kann dazu führen, daß die Schrumpfstückel beim Schrumpfvorgang oder bei später auftretenden erhöhten Temperaturen verrutschen können. Insbesondere bei der Verwendung solcher Schrumpfstückel für Kabelverbindungen und Übergängen mit unterschiedlichem Durchmesser kann der Schrumpfstückel von größeren auf den kleineren Durchmesser abgleiten.

Aus der DE-A-3 441 743 ist ein mit Schmelzkleber beschichteter Schrumpfstückel bekannt, bei dem die Kleberschicht feuchtigkeitsvernetzbar ausgestaltet ist. Entsprechend der Menge der gepfropften Silanverbindungen können unterschiedlich große Vernetzungsgrade eingestellt werden. Auf diese Weise läßt sich zwar die Scherfestigkeit des Klebers erhöhen, gleichzeitig steigt jedoch auch die Viskosität an, so daß die Benetzung der zu umschumpfenden Oberfläche sich verschlechtert.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Wärmestandfestigkeit des Klebers bei erhöhten Temperaturen entscheidend zu verbessern.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß der Heißschmelzkleber aus 30 - 80 Gew.% einer Komponente A, 15 - 50 Gew.% in der Komponente B und 5 bis 25 Gew.% einer Komponente C besteht, wobei die Komponente A aus einem Heißschmelzkleber auf Basis Polyamid, Ethylen-Vinyl-Azetat, Polyisobutyl n, Polyester oder Styrol-Butadien-Co-

polymer, die Komponente B aus Ethyl n-Acrylsäure-Copolymer oder Terpolymer, einem Co- oder Terpolymer des Ethylens und der Methacrylsäure, der Maleinsäure oder des Maleinsäureanhydrids,  $\alpha$ -Olefinacrylsäure-Terpolymer oder  $\alpha$ -Olefin-Methacrylsäure-Terpolymer, die Komponente C aus Ethylen-Vinyl-Azetat-Copolymer, Ethylen-Acrylat-Copolymer oder Terpolymer, EPM oder EPDM, Styrol-Butadien-Copolymer, LLDPE, und/oder VLDPE besteht, und daß die Komponente B und/oder C über Organosilan-Verbindungen vernetzt sind.

Die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Heißschmelzklebers führen dazu, daß der Kleber bei den Schrumpftemperaturen eine gute Benetzung des zu umschumpfenden Gegenstandes sowie hohe Scherfestigkeit aufweist. Während die gute Benetzung durch die unvernetzten Komponenten verursacht wird, liegen die Gründe für die erhöhte Scherfestigkeit in dem Vernetzungsgrad der übrigen Komponenten. Die Einhaltung definierter Vernetzungswerte ist von entscheidender Bedeutung für das Erreichen der gewünschten Eigenschaften. Ein zu hoher Vernetzungsgrad geht zu Lasten des Klebeverhaltens, d. h. der Schälwiderstand sinkt ab, ein zu geringer Vernetzungsgrad verringert die Scherfestigkeit bei höheren Temperaturen.

Nach einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden als Komponente C Polymere verwendet, in die bereits bei der Polymerisation vernetzungsfähige Silangruppen eingebracht wurden. Derartige Produkte sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Visico (Firma Neste) bzw. Silink Reactor-Copolymers (Union Carbide Corporation) auf dem Markt erhältlich.

Die Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung eines Schrumpfstückels.

Bei einer ersten Alternative werden zunächst die Komponenten A, B und C vermischt, sodann die für die Silanvernetzung erforderlichen Reagenzien wie Silan, Peroxid, Katalysator etc. in das Gemisch eingebracht, unmittelbar nach dem Einbringen der Reagenzien der Heißschmelzkleber auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen, und anschließend wird der Heißschmelzkleber durch eindiffundierende Feuchtigkeit vernetzt.

Bei der zweiten Alternative werden die Komponenten B und/oder C zunächst mit Silanen gepfropft und die Komponenten A, B und C miteinander vermischt. Der Vernetzungskatalysator wird der Klebermischung erst vor der Verarbeitung, d.h. vor dem Einbringen in das Beschichtungsgerät zugesetzt. Die Vernetzung erfolgt anschließend durch Eindiffusion von Feuchtigkeit.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird der Vernetzungskatalysator nach der Ausformung zum Endprodukt in die Kleber-

schicht eindiffundiert.

Das Aufbringen der Kleberschicht auf den Schrumpartikel kann mittels des Schmelzklernauftraggerätes oder in einem Extruder unter Verwendung entsprechender Auftragsdüsen erfolgen. Als besonders vorteilhaft hat es sich jedoch erwiesen, wenn der Schrumpartikel mit der Kleberschicht durch Koextrusion hergestellt wird. Ausformung und auch Vernetzung können dann jeweils gemeinsam und in einem Arbeitsgang vorgenommen werden.

Die Erfindung ist anhand der in den nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Aus 50 Teilen Polyethylen, 40 Teilen Ethylen-Vinylazetat-Copolymer und 10 Teilen Ruß wird eine Mischung hergestellt und zu Granulat verarbeitet.

Das Granulat wird in einen Extruder eingegeben, gleichzeitig ca. 1,5 Gew.% eines Vernetzungsmittels aus Vinylmetoxysilan, einem Peroxid und einem Katalysator zugemischt, und die Mischung zu einem Schlauch von ca. 36 mm Außendurchmesser und einer Wanddicke von 3,5 mm verarbeitet. Der Schlauch wird anschließend bei einer Temperatur von 95 °C in einer Wasserdampf-atmosphäre ca. 24 Stunden vernetzt.

Nach der Vernetzung wird der Schlauch erwärmt, im erwärmten Zustand auf einen Außendurchmesser von ca. 120 mm aufgeweitet und abgekühlt.

40 Teile eines Heißschmelzklebers auf Polyamidbasis, 35 Teile eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymers und 25 Teile eines Ethylen-Vinylazetat-Copolymers, von denen ca. 50 % mit einem Silan gepropft ist, werden gemischt und zu Granulat verarbeitet. Das Granulat wird gemeinsam mit einem Katalysator in einen Extruder eingegeben und die innere Oberfläche des Schlauches mit dem Kleber beschichtet.

Anschließend wird der beschichtete Schlauch zum Zwecke der Vernetzung der Kleberschicht in einer Wasserdampf-atmosphäre bei erhöhter Temperatur gelagert.

#### Beispiel 2

Das aus 50 Teilen Polyethylen, 40 Teilen Ethylen-Vinylazetat-Copolymer und 10 Teilen Ruß hergestellte Granulat wird wie oben beschrieben mit dem Vernetzungsmittel in den Extruder A, das Klbergranulat aus 40 Teilen Heißschmelzkleber auf Polyamidbasis, 35 Teilen Ethylen-Acrylsäure-Copolymer und 25 Teilen Ethylen-Vinylazetat-Copolymers, von denen ca. 50 % mit einem Silan gepropft wurden, in den Extruder

B einer Koextrusionsanlage eingegeben.

Die beiden Mischungen wurden zu einem aus zwei konzentrischen miteinander verbundenen Schichten bestehendem Schlauch extrudiert, wobei die Kleberschicht an der inneren Oberfläche befindlich ist.

Das koextrudierte Gebilde wird in einer Wasserdampf-atmosphäre ca. 24 Stunden bei 95 °C gelagert, wobei beide Schichten entsprechend ihrem Pfropfgrad vernetzt werden.

Anschließend wird der Schlauch auf ca. 120 °C erwärmt aufgeweitet und im aufgeweiteten Zustand abgekühlt.

Proben der nach den Beispielen 1 und 2 hergestellten Schrumpschläuche wurden auf ihre Eigenschaften untersucht.

1. Für die Schälfestigkeit wurden für beide Proben für Polyethylen 200 N/25 mm und für Kupfer 180 N/25 mm gemessen.

2. Jeweils eine Probe wurde auf einen Stufendorn mit einem Außendurchmesser von 100 und 40 mm und einem Übergang aufgesteckt und 30 min bei 150 °C in einem Ofen gelagert. Während Schrumpschläuche mit herkömmlichen Heißschmelzklebern beim Schrumpfprozeß von dem großen Durchmesser über den Übergang bis auf den kleineren Durchmesser heruntergezogen wurden, blieben die Proben nach den Beispielen 1 und 2 auf dem großen Durchmesser haften.

#### Patentansprüche

1. Schrumpartikel, wie Schlauch, Kappe, Manschette oder Band, aus einem vernetzten Werkstoff auf der Basis Olefinpolymerisate oder Olefinmischpolymerisate, Elastomere oder thermoplastische Kautschuke, dessen dem zu umhüllenden Gegenstand zugekehrte Oberfläche mit einem bei Schrumpftemperatur erweichenden Heißschmelzkleber beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Heißschmelzkleber aus 30 - 80 Gew.% einer Komponente A, 15 - 50 Gew.% einer Komponente B und 5 bis 25 Gew.% einer Komponente C besteht, wobei die Komponente A aus einem Heißschmelzkleber auf Basis Polyamid, Ethylen-Vinyl-Azetat, Polyisobutylen, Polyester, oder Styrol-Butadien-Copolymer, die Komponente B aus Ethylen-Acrylsäure-Copolymer oder Terpolymer, einem Co- oder Terpolymer des Ethylens und der Methacrylsäure, der Maleinsäure oder des Maleinsäureanhydrids,  $\alpha$ -Olefinacrylsäure-Terpolymer oder  $\alpha$ -Olefin-Methacrylsäure-Terpolymer, die Komponente C aus Ethylen-Vinyl-Azetat-Copolymer, Ethylacrylatcopolymer oder Terpolymer, EPM oder EPDM, Styrol-Butadien-Copolymer,

LLDPE und/oder VLDPE besteht und daß die Komponente B und/oder C über Organo-Silan-Vernetzung vernetzt sind.

2. Schrumpfstück nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C Polymer verwendet werden, in die bereits bei der Polymerisation vernetzungsfähige Silangruppen eingebracht wurden. 5
3. Verfahren zur Herstellung eines Schrumpfstücks nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst die Komponenten A, B und C vermischt werden, daß die für die Silanvernetzung erforderlichen Reagenzien wie Silan, Peroxid, Katalysator etc. in das Gemisch eingebracht, daß unmittelbar nach dem Einbringen der Reagenzien der Heißschmelzkleber auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen, und daß der Heißschmelzkleber durch eindiffundierende Feuchtigkeit vernetzt wird. 10 15 20
4. Verfahren zur Herstellung eines Schrumpfstücks nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten B und/oder C zunächst mit Silanen gepfropft werden und die Komponenten A, B und C miteinander vermischt werden, der Vernetzungskatalysator zugegeben, und die Vernetzung durch eindiffundierende Feuchtigkeit erfolgt. 25 30
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzungskatalysator nach der Ausformung zum Endprodukt in die Kleberschicht eindiffundiert wird. 35

40

45

50

55